

⑤

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

G 03 c, 7/26

DEUTSCHES PATENTAMT



⑥

Deutsche Kl.: 57 b, 7/26

⑩

⑪

# Offenlegungsschrift 2 126 187

⑫

Aktenzeichen: P 21 26 187.0

⑬

Anmeldetag: 26. Mai 1971

⑭

Offenlegungstag: 9. Dezember 1971

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 28. Mai 1970

⑰

Land: Japan

⑱

Aktenzeichen: 46110-70

⑳

Bezeichnung: Mittel gegen das Ausbleichen von Farbfotografien

㉑

Zusatz zu: —

㉒

Ausscheidung aus: —

㉓

Anmelder: Sankyo Co. Ltd.; Konishiroku Photo Industry Co. Ltd.; Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Redies, F., Dr.-Ing. Dr. jur.; Redies, B., Dr. rer. nat.;  
Türk, D., Dr. rer. nat.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.;  
Patentanwälte, 4000 Düsseldorf-Benrath

㉔

Als Erfinder benannt: Kuwabara, Yoshimi, Koganei; Sato, Shui, Hachioji; Tokio;  
Sugita, Sadao, Hanno, Saitama; Murayama, Keisuke;  
Morimura, Shoji; Horiuchi, Hideo; Amakasu, Osamu; Tokio (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2126187

47 770

2126187

Anmelder: Konishiroku Photo Industry Co., Ltd., 1-10, 3-Chome,  
Nihonbashi-Muro-machi, Chuo-ku, Tokyo (Japan)

Sankyo Company Limited, 1-6, 3-Chome, Nihonbashi-  
Hon-cho, Chuo-ku, Tokyo (Japan)

- - - - -

Mittel gegen das Ausbleichen von Farbfotografien

- - - - -

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel gegen das Ausbleichen von Farbfotografien. In derartigen Farbfotografien werden die Farben durch Azomethin-, Indoanilin- und Indophenol-Farbstoffe gebildet. Durch das Mittel gemäß der Erfindung wird ein Ausbleichen dieser Farben weitgehend verhindert.

Es ist bekannt, Farbfotografien dadurch zu erhalten, daß in lichtempfindlichen silberhalogenidhaltigen farbfotografischen Aufzeichnungsmaterialien Farbbilder aus Azomethin, Indoanilin, Indophenol- und ähnlichen Farbstoffen durch Farbentwicklung durch oxidative Kondensation von aromatischen primären Aminogruppen mit Farbkupplern gebildet werden. In diesem Sinne führt die subtraktive Farbfotografie zu einer guten Farbproduktion, und durch die Farbentwicklung werden in der Regel Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Farbstoffe gebildet. Die Purpur-Farbstoffe werden in der Regel mit einem Kuppler vom Phenol- oder Naphthol-Typ, die Blaugrün-Farbstoffe mit einem Kuppler vom Pyrazolon-Typ, und die Gelb-Farbstoffe mit einem Kuppler vom Acylacetamid-Typ gebildet. Diese Kuppler werden zur Entwicklerlösung gegeben oder vorher in eine fotografische Silberhalogenid-Emulsion eingearbeitet. Ein gemäß diesem Farbentwicklungsverfahren erhaltenes Farbbild ist jedoch nicht zufriedenstel-

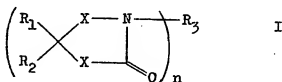
- 2 -

109850/1674

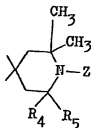
lend hinsichtlich der Echtheit gegen ultraviolett- oder sichtbares Licht (nachfolgend als "Lichtecktheit" bezeichnet), und es bleicht verhältnismäßig schnell aus, wenn es mit ultraviolett- oder sichtbarem Licht bestrahlt wird. Als Maßnahme zur Beseitigung dieses Nachteiles ist deshalb ein Verfahren bekannt, gemäß dem ein Ultraviolett-Absorber in das lichtempfindliche farbfotografische silberhalogenidhaltige Aufzeichnungsmaterial eingearbeitet wird, um die Lichtmenge zu vermindern, die auf das erhaltene Farbbild strahlt. Um jedoch dem Farbbild eine ausreichende Lichtecktheit zu verleihen, sollte der Ultraviolett-Absorber in einer verhältnismäßig großen Menge eingesetzt werden. Wenn jedoch der Ultraviolett-Absorber in einer großen Menge verwendet wird, muß notwendigerweise die Stärke der lichtempfindlichen Schicht erhöht werden, was zu einer unerwünschten Verschlechterung der fotografischen Eigenschaften wie der Entwicklungsfähigkeit und der Auflösung führt. Außerdem ergibt sich beim sogenannten Verfahren mit geschützter Dispersion, bei dem ein löslicher Ultraviolett-Absorber in Form einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel verwendet wird, der zusätzliche Nachteil, daß die Lösung des Ultraviolett-Absorbers schlecht verträglich mit der Gelatine-Lösung ist. Um die Stärke der Emulsionsschicht kleiner zu halten, sollte die Menge des sogenannten hochsiedenden Lösungsmittels, das verwendet wird, äußerst gering sein, so daß der Ultraviolett-Absorber oft auskristallisiert. Aufgrund dieser Tatsachen war eine obere Grenze für die Menge des verwendeten Ultraviolett-Absorbers gesetzt. Außerdem ist die Verwendung eines Ultraviolett-Absorbers nicht wirksam dahingehend, daß ein Ausbleichen der Farbbilder durch sichtbares Licht verhindert wird. Auch in diesem Sinne war durch die Verwendung eines Ultraviolett-Absorbers eine Grenze hinsichtlich der Verbesserung der Lichtecktheit gesetzt. Außerdem neigen Farbbilder, die unter Verwendung von Kupplern vom Pyrazolon- oder Phenol-Typ gebildet werden, während der Lagerung zu einer Farbschleierbildung und werden dadurch in ihrer Qualität verschlechtert.

Im Hinblick auf diesen Stand der Technik wurden umfangreiche Forschungen während mehrerer Jahre durchgeführt mit dem Ziel, die Lichtechtheit von Farbbildern weiter zu verbessern. Es wurde nunmehr in Verfolg derartiger Forschungen überraschenderweise gefunden, daß die Lichtechtheit und die Verhinderung von Schleierbildung bei Farbbildern erheblich verbessert werden können, ohne daß nur auf die ultraviolett absorbierende Wirkung von Ultraviolett-Absorbern zurückgegriffen wird, wenn in den entwickelten Farbbildern zusammen mit den Farbstoffen ein Imidazolidin- oder Oxazolidin-Derivat der nachfolgenden allgemeinen Formel vorliegt.

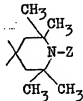
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Mittel gegen das Ausbleichen von Farbfotografien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens eine Verbindung der Formel



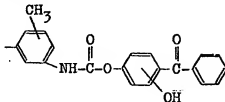
worin X ein Sauerstoffatom oder eine Iminogruppe (-NH-) bedeutet; Y für eine Carbonylgruppe ( $\begin{smallmatrix} O \\ || \\ -C- \end{smallmatrix}$ ), eine Imino-  
 $\begin{smallmatrix} NH \\ | \\ -C- \end{smallmatrix}$   
 methylen-Gruppe (-C-) oder eine Aminomethylen-Gruppe  
 $\begin{smallmatrix} NH_2 \\ | \\ -CH- \end{smallmatrix}$   
 (-CH-) steht; R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, die gleich oder verschieden sein können, jeweils eine Alkylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Aralkylgruppe bedeuten, oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem diese Symbole stehen, einen 5- bis 7-gliedrigen gesättigten alicyclischen Ring oder eine Gruppe der Formel



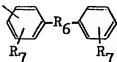
bilden, worin Z ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder ein Sauerstoffradikal ( $-O$ ) darstellt; und  $R_4$  und  $R_5$  jeweils eine niedere Alkylgruppe bedeuten, oder eines dieser Symbole ein Wasserstoffatom und das andere eine niedere Alkylgruppe darstellt, oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem diese Symbole sitzen, eine 5- bis 7-gliedrige gesättigte alicyclische Gruppe oder eine Gruppe der Formel



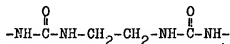
bilden; n für die Zahl 1 oder 2 steht und  $R_3$  dann, wenn n die Zahl 1 bedeutet, ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Gruppe der Formel



darstellt, und dann, wenn n die Zahl 2 bedeutet, eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine Gruppe der Formel



darstellt, worin  $R_6$  für ein Sauerstoffatom, eine Methylengruppe oder eine Gruppe der Formel



steht; und  $R_7$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe darstellt,

enthält.

Alkylgruppen, die durch die Symbole  $R_1$  und  $R_2$  dargestellt werden, sind beispielsweise eine Methyl-, Äthyl-, Isobutyl-, Dodecyl- oder Stearyl-Gruppe. Als Aralkylgruppe wird beispielsweise die Benzylgruppe genannt. Wenn das Symbol  $R_3$  für eine Alkylgruppe steht, steht es beispielsweise für eine Methyl-, Äthyl-, Dodecyl- oder Octadecyl-Gruppe, wenn es für eine Cycloalkylgruppe steht, steht es beispielsweise für eine Cyclopentyl- oder Cyclohexyl-Gruppe, wenn es für eine Arylgruppe steht, steht es beispielsweise für eine Phenyl-, Naphthyl-, Toly- oder Chlorphenyl-Gruppe, und wenn es für eine Aralkylgruppe steht, steht es beispielsweise für eine Benzylgruppe. Als Alkylengruppe wird beispielsweise die Äthylen- oder Hexamethylen-Gruppe und als Arylengruppe beispielsweise die Phenylen- oder Tolylen-Gruppe genannt.

Der Ausdruck "niedere" bezeichnet im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere Gruppen mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Das Mittel gegen das Ausbleichen von Farbfotografien gemäß der Erfindung ist außerordentlich wirksam hinsichtlich der Verbesserung der Lichtechtheit von Blaugrün-, Purpur- und Gelb-

Farbbildern, die durch Farbentwicklung von Indoanilin-, Indophenol- und Azomethin-Farbstoffen erhalten werden. Es kann selbst dann, wenn es in einer geringeren Menge verwendet wird, einen Effekt zeigen, der äquivalent dem Effekt eines Ultraviolett-Absorbers ist. Der die Lichtechtheit liefernde Effekt wird weiter dadurch erhöht, daß es in Kombination mit einem Ultraviolett-Absorber verwendet wird. Die Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Kuppler, die zur Bildung der genannten Farbbilder verwendet werden, sind hinsichtlich ihrer Art nicht beschränkt. Es können irgendwelche der Art sein, die alkalilöslich sind und in eine fotografische Silberhalogenid-Emulsion eingearbeitet werden, nachdem sie in Alkali gelöst wurden. Es können auch solche von dem Typ sein, der in einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel gelöst, in einer wässrigen Gelatine-Lösung dispergiert und dann in eine fotografische Silberhalogenid-Emulsion eingearbeitet wird.

Das Mittel gegen das Ausbleichen gemäß der Erfindung kann vorher in irgendeines der Elemente eingearbeitet worden sein, die das lichtempfindliche fotografische silberhalogenidhaltige Aufzeichnungsmaterial bilden, z. B. in eine fotografische Emulsionsschicht, in der die Blaugrün-, Purpur- und Gelb-Farbstoffe durch Farbentwicklung gebildet werden, oder in eine Zwischenschicht oder Schutzschicht. In alternativer Weise kann das Mittel gegen das Ausbleichen während der Behandlungen angewandt werden, die nach der Farbentwicklung durchgeführt werden, und es kann vorzugsweise einem Stabilisierbad zugefügt werden, das bei der Schlußbehandlung angewandt wird. Wenn die Diffusionstransfermethode angewandt wird, kann das Mittel gegen das Ausbleichen nicht nur in eine derartige fotografische Emulsionsschicht, sondern auch in eine Empfangsschicht eingearbeitet werden. Kurz gesagt ist es ausreichend, daß das Mittel gegen das Ausbleichen gemäß der Erfindung zusammen mit den Farbstoffen vorliegt, die ein oder mehrere der Farbbilder der schließlich erhaltenen Farbfotografie bilden.

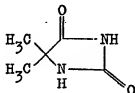
Die Verbindungen der Formel I sind in Wasser kaum löslich, und sie werden in einem niedrigsiedenden Lösungsmittel wie Methylacetat, Äthylacetat, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methanol, Äthanol, n-Butanol, Dioxan, Aceton, Benzol, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel wie Tricresylphosphat, Di-n-butylphthalat oder Äthyl-N-diphenylcarbamate, oder einem Lösungsmittelgemisch aus den oben erwähnten niedrigsiedenden und hochsiedenden organischen Lösungsmitteln gelöst, und die erhaltene Lösung wird zu einer Schutzkolloidlösung wie einer wässrigen Gelatinelösung gegeben, mittels einer Kolloidmühle oder eines Homogenisators dispergiert und dann in beispielsweise eine fotografische Silberhalogenid-Emulsion eingearbeitet, die Kuppler enthält. Je nach der Art der verwendeten Kuppler können das Mittel gegen das Ausbleichen gemäß der Erfindung und die Kuppler zusammen in einem organischen Lösungsmittel oder Alkali gelöst und dann zu einer wässrigen Gelatinelösung usw. gegeben werden. Wenn das Mittel gegen das Ausbleichen in einem niederen Alkohol, Alkali oder Wasser löslich ist, kann es/dem Endbehandlungsbad gegeben werden.

Typische Beispiele für Verbindungen der obigen allgemeinen Formel I sind die folgenden Verbindungen:



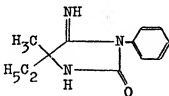
(1) 5,5-Dimethylhydantoin

F. 176°C



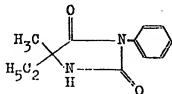
(2) 4-Imino-5-äthyl-5-methyl-3-phenyl-2-imidazolidinon

F. 124-126°C



(3) 5-Äthyl-5-methyl-3-phenylhydantoin

F. 112-113°C

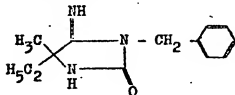


-9-

109850/1674

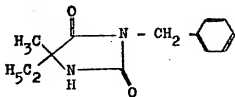
2126187

- (4) 3-Benzyl-5-ethyl-4-imino-5-methyl-2-imidazolidinon



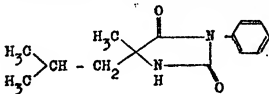
F. 102-103°C

- (5) 3-Benzyl-5-ethyl-5-methylhydantoin



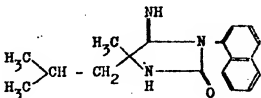
F. 88-89°C

- (6) 5-Isobutyl-5-methyl-3-phenylhydantoin



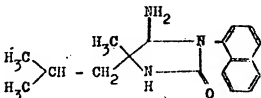
F. 98-99°C

- (7) 5-Isobutyl-4-imino-5-methyl-3-α-naphthyl-2-imidazolidinon



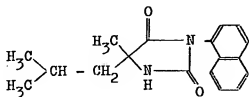
F. 206.5-208°C

- (8) 4-Amino-5-isobutyl-5-methyl-3-α-naphthyl-2-imidazolidinon



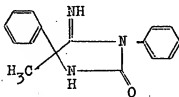
F. 105-110°C

- (9) 5-Isobutyl-5-methyl-3-*i*-naphthylhydantoin



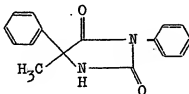
F. 195-196°C

- (10) 4-Imino-5-methyl-3,5-diphenyl-2-imidazolidinor



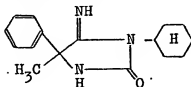
F. 176-177°C

- (11) 5-Methyl-3,5-diphenylhydantoin



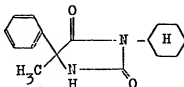
F. 146-147°C

- (12) 3-Cyclohexyl-4-imino-5-methyl-5-phenyl-2-imidazolidinor



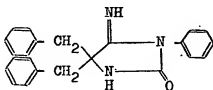
F. 142-144°C

- (13) 3-Cyclohexyl-5-methyl-5-phenylhydantoin



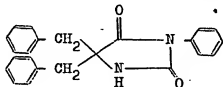
F. 173-174°C

- (14) 5,5-Dibenzyl-4-imino-3-phenyl-2-imidazolidinon.



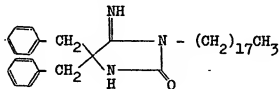
F. 246.5-247.5°C

- (15) 5,5-Dibenzyl-3-phenylhydantoin



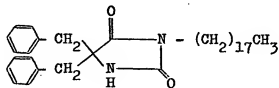
F. 184-185°C

- (16) 5,5-Dibenzyl-4-imino-3-stearyl-2-imidazolidinon.



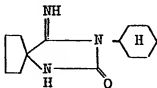
F. 92-93°C

- (17) 5,5-Dibenzyl-3-stearylhydantoin



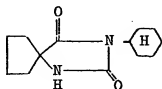
F. 119-120°C

- (18) 1,3-Diaza-3-cyclohexyl-4-imino-2-oxo-spiro[4.4]nonan



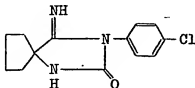
F. 147-148°C

- (19) 1,3-Diaza-3-cyclohexyl-2,4-dioxo-spiro[4.4]nonan



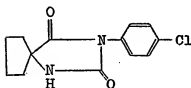
F. 187-188°C

- (20) 1,3-Diaza-4-imino-2-oxo-3-p-chlor-phenyl-spiro[4.4]-nonan



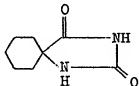
F. 214-215°C

- (21) 1,3-Diaza-2,4-dioxo-3-p-chlor-phenyl-spiro[4.4]nonan



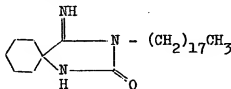
F. 212-213°C

- (22) 1,3-Diaza-2,4-dioxo-spiro[4,5]decan



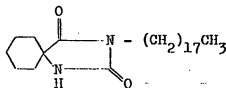
F. 217-218°C

- (23) 1,3-Diaza-4-imino-2-oxo-3-stearyl-spiro[4,5]decan



F. 93-95°C

- (24) 1,3-Diaza-2,4-dioxo-3-stearyl-spiro[4,5]decan

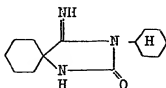


F. 90-91°C

- 12 -

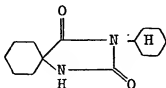
109850/1674

- (25) 1,3-Diaza-3-cyclohexyl-4-imino-2-oxo-spiro[4.5]decan



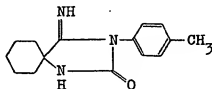
F. 247-248°C

- (26) 1,3-Diaza-3-cyclohexyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan



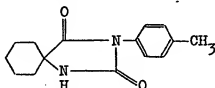
F. 243-244°C

- (27) 1,3-Diaza-4-imino-2-oxo-3-p-tolyl-spiro[4.5]decan



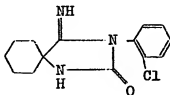
F. 232-233°C

- (28) 1,3-Diaza-2,4-dioxo-3-p-tolyl-spiro[4.5]decan



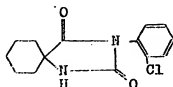
F. 247-248°C

- (29) 1,3-Diaza-4-imino-2-oxo-3-o-chlor-phenyl-spiro[4.5]-decan



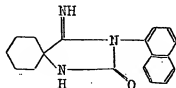
F. 218-219°C

- (30) 1,3-Diaza-2,4-dioxo-3-o-chlor-phenyl-spiro[4.5]decan



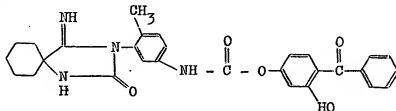
F. 242-243°C

- (31) 1,3-Diaza-4-imino-2-oxo-3- $\alpha$ -naphthyl-spiro[4,5]decan



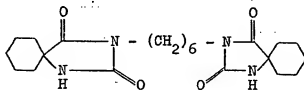
F. 234-235.5°C

- (32) 4-Benzoyl-3-hydroxyphenyl-4-methyl-3-(1,3-diaza-4-imino-2-oxo-spiro[4,5]-3-decyl)phenylcarbamate



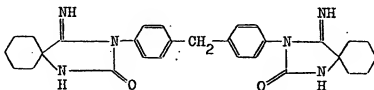
F. 217-219°C

- (33) 1,6-Bis(1,3-diaza-2,4-dioxo-spiro[4,5]-3-decyl)-n-hexan



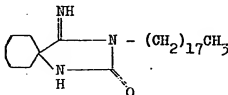
F: 240-241°C

- (34) 4,4'-Bis(1,3-diaza-4-imino-2-oxo-spiro[4,5]-3-decyl)-diphenylmethan



F. 249-250°C

- (35) 1,3-Diaza-4-imino-2-oxo-3-stearyl-spiro[4,6]undecan

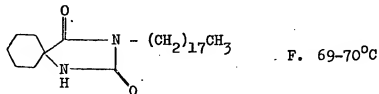


F. 74-75°C

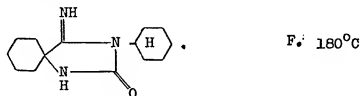
- 15 -

109850/1674

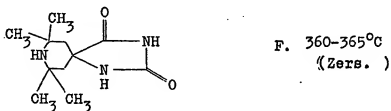
- (36) 1,3-Diaza-2,4-dioxo-3-stearyl-spiro[4,6]undecar



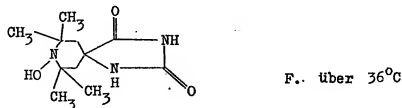
- (37) 1,3-Diaza-3-cyclohexyl-4-imino-2-oxo-spiro[4,6]undecan



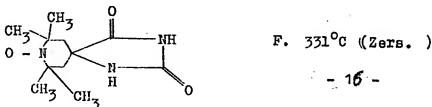
- (38) 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4,5]-decan



- (39) 1,3,8-Triaza-8-hydroxy-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4,5]-decan



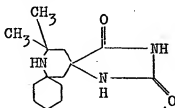
- (40) 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4,5]-decan -8-oxyl





- 16 -

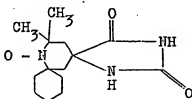
- (41) Cyclohexan -1-spiro-2'-(6',6'-dimethylpiperidin )-4'-  
spiro-5"-hydantoin



F. 280.5-282°C

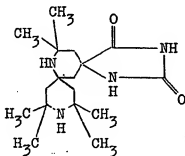
(Zers. .)

- (42) Cyclohexan -1-spiro-2'-(6'-6'-dimethylpiperidin )-4'-  
spiro-5"-hydantoin-1'-oxyl



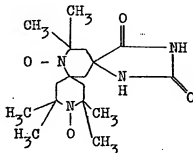
F. 282-283.5°C

- (43) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin -4-spiro-2'-(6'-6'-  
dimethylpiperidin )-4'-spiro-5"-hydantoin



F. 243°C

- (44) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin -4-spiro-2'-(6'-6'-  
dimethylpiperidin )-4'-spiro-5"-hydantoin-1,1'-dioxyl



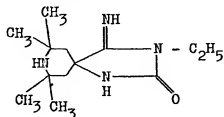
F. 212-213°C

- 17 -

109850/1674

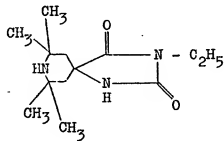
- 17 -

- (45) 1,3,8-Triaza-3-ethyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4.5]decan



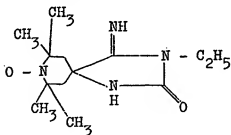
F. 156-157°C

- (46) 1,3,8-Triaza-3-ethyl-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan



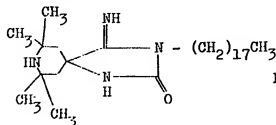
F. 165-166°C

- (47) 1,3,8-Triaza-3-ethyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4.5]decan -8-oxyl



F. 243-244°C

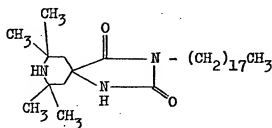
- (48) 1,3,8-Triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-3-stearyl-spiro[4.5]decan



F. 114-115°C

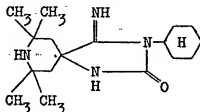
- 18 -

- (49) 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-3-stearylspiro[4,5]decan



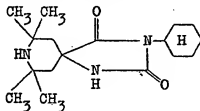
F. 95-96°C

- (50) 1,3,8-Triaza-3-cyclohexyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4,5]decan



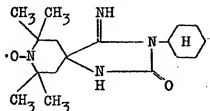
F. 211-212°C

- (51) 1,3,8-Triaza-3-cyclohexyl-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4,5]decan



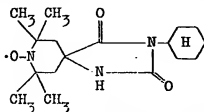
F. 186-187°C

- (52) 1,3,8-Triaza-3-cyclohexyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4,5]decan -8-oxyl



F. 242-243°C

- (53) 1,3,8-Triaza-3-cyclohexyl-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4,5]decan -8-oxyl

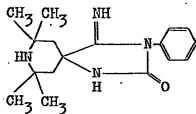


F. 184-185°C

- 19 -

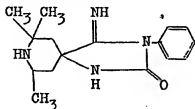
109850/1674

- (54) 1,3,8-Triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-3-phenyl-spiro[4.5]decan



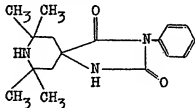
F.. 176-177°C

- (55) 1,3,8-Triaza-4-imino-7,9,9-trimethyl-2-oxo-3-phenyl-spiro[4.5]decan



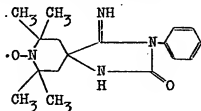
F. 201-202°C

- (56) 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-3-phenyl-spiro[4.5]decan



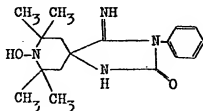
F. 148-149°C

- (57) 1,3,8-Triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-3-phenyl-spiro[4.5]decan -8-oxyl



F. 189-190°C

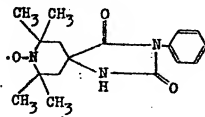
- (58) 1,3,8-Triaza-8-hydroxy-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-3-phenyl-spiro[4.5]decan



F. 184-186°C

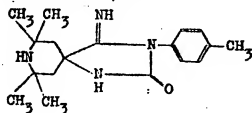
2126187

- (59) 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-3-phenyl-spiro[4.5]decan-8-oxyl



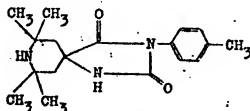
F.. 181-182°C

- (60) 1,3,8-Triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-3-p-tolyl-spiro[4.5]decan



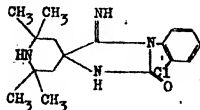
F. 182-183°C

- (61) 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-3-p-tolyl-spiro[4.5]decan



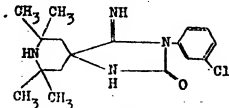
F.. 202-203°C

- (62) 1,3,8-Triaza-3-o-chlor-phenyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4.5]decan



F. 209.5-210.5°C

- (63) 1,3,8-Triaza-3-m-chlor-phenyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4.5]decan

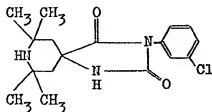


F.. 156.5-157.5°C

- 21 -

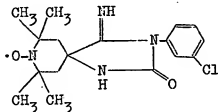
109850/1674

- (64) 1,3,8-Triaza-3-m-chlor-phenyl-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan



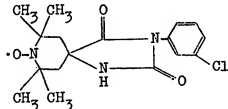
F. 162-163°C

- (65) 1,3,8-Triaza-3-m-chlor-phenyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4.5]decan -8-oxyl



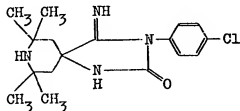
F. 195.5-196.5°C

- (66) 1,3,8-Triaza-3-m-chlor-phenyl-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan -8-oxyl



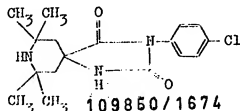
F. 197-198°C

- (67) 1,3,8-Triaza-3-p-chlor-phenyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4.5]decan



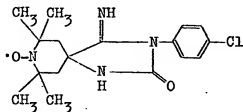
F. 225-226°C

- (68) 1,3,8-Triaza-3-p-chlor-phenyl-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan



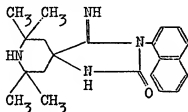
F. 200-201°C

- (69) 1,3,8-Triaza-3-p-chlorophenyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4.5]decan -8-oxyl



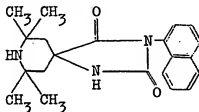
F. 213-214°C

- (70) 1,3,8-Triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-5-d-naphthyl-2-oxo-spiro[4.5]decan



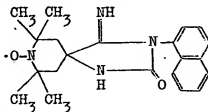
F. 251-252°C

- (71) 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-3-d-naphthyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan



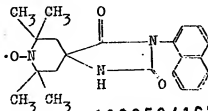
F. 237-238°C

- (72) 1,3,8-Triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-3-d-naphthyl-2-oxo-spiro[4.5]decan -8-oxyl



F. 203-204°C

- (73) 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-3-d-naphthyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan -8-oxyl



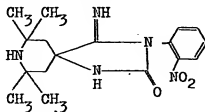
F. 213-214°C

- 23 -

109850/1674

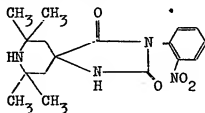
ORIGINAL INSPECTED

- (74) 1,3,8-Triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-3-o-nitrophenyl-2-oxo-spiro[4,5]decan



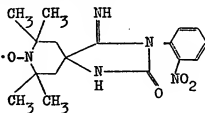
F. 189-190°C

- (75) 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-3-o-nitrophenyl-2,4-dioxo-spiro[4,5]decan



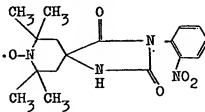
F. 230-232°C

- (76) 1,3,8-Triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-3-o-nitrophenyl-2-oxo-spiro[4,5]decan -8-oxyl



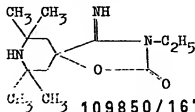
F. 214-215°C

- (77) 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-3-o-nitrophenyl-2,4-dioxo-spiro[4,5]decan -8-oxyl



F. 229-230°C

- (78) 3,8-Diaza-3-ethyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-2-oxo-spiro[4,5]decan



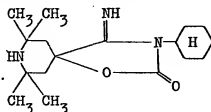
F. 66-67°C

- 24 -

109850/1674

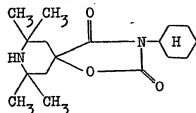


- (79) 3,8-Diaza-3-cyclohexyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-2-oxo-spiro[4.5]decan



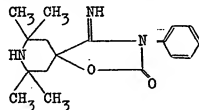
F. 181-182°C

- (80) 3,8-Diaza-3-cyclohexyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan



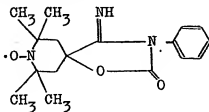
F. 173-174°C

- (81) 3,8-Diaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-2-oxo-3-phenyl-spiro[4.5]decan



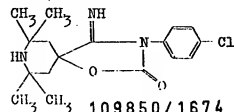
F. 135-136°C

- (82) 3,8-Diaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-2-oxo-3-phenyl-spiro[4.5]decan -8-oxyl



F. 226-227°C

- (83) 3,8-Diaza-3-p-chlor phenyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-2-oxo-spiro[4.5]decan

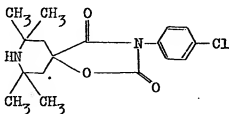


F. 161-162°C

- 25 -

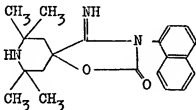
- 25 -

- (84) 3,8-Diaza-3-p-chlorophenyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan



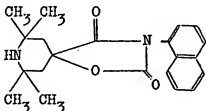
F. 182-183°C

- (85) 3,8-Diaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-3- $\alpha$ -naphthyl-1-oxa-2-oxo-spiro[4.5]decan



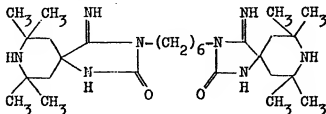
F. 230-231°C

- (86) 3,8-Diaza-7,7,9,9-tetramethyl-3- $\alpha$ -naphthyl-1-oxa-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan



F. 237-238°C

- (87) 1,6-Bis(1,3,8-triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4.5]-3-decyl)-n-hexan



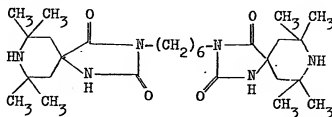
F. 259-260°C

- 26 -

109850/1674

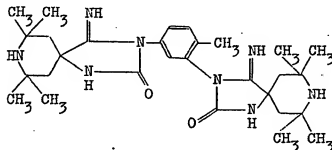
- 26 -

- (88) 1,6-Bis(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]-3-decyl)-n-hexan



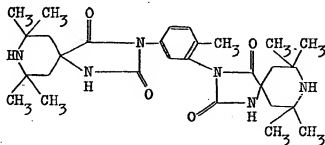
F. 254-255°C

- (89) 2,4-Bis(1,3,8-triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4.5]-3-decyl)toluol



F. 230-232°C

- (90) 2,4-Bis(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]-3-decyl)toluol



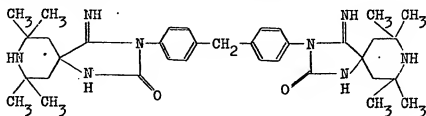
F. über 250°C

- 27 -

109850/1674

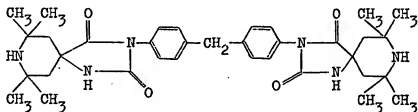
- 27 -

- (91) 4,4'-Bis(1,3,8-triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4,5]-3-decyl)diphenylmethan



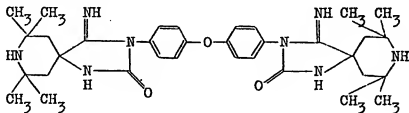
F. 218-219°C

- (92) 4,4'-Bis(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4,5]-3-decyl)diphenylmethan



F. 232-234°C

- (93) 4,4'-Bis(1,3,8-triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-spiro[4,5]-3-decyl)diphenyl ether

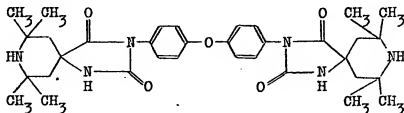


F. 224-226°C

- 28 -

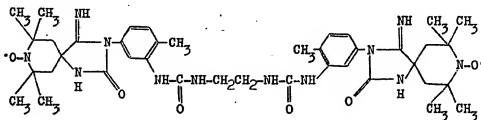
109850/1674

- (94) 4,4'-Bis(1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]-3-decyl)diphenyl ether



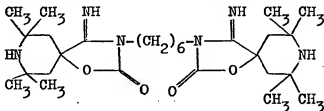
F. über 260°C

- (95) N,N'-Bis[2-methyl-4-(1,3,8-triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-8-oxyl-spiro[4.5]-3-decyl)phenyl-carbamoyl]äthylen-diamin



F. 228-229°C

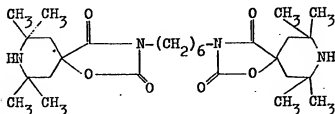
- (96) 1,6-Bis(3,8-diaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-2-oxo-spiro[4.5]-3-decyl)-n-hexan



F. 102-104°C

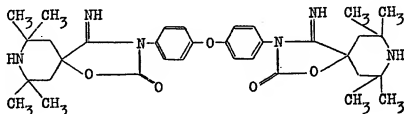
- 29 -

- (97) 1,6-Bis(3,8-diaza-7,7,9-tetramethyl-1-oxa-2,4-dioxo-spiro[4.5]-3-decyl)-n-hexan



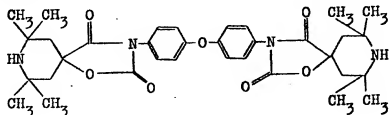
F. 116-118°C

- (98) 4,4'-Bis(3,8-diaza-4-imino-7,7,9-tetramethyl-1-oxa-2-oxo-spiro[4.5]-3-decyl)diphenyl ether



..F. 233-235°C

- (99) 4,4'-Bis(3,8-diaza-7,7,9-tetramethyl-1-oxa-2,4-dioxo-spiro[4.5]-3-decyl)diphenyl ether

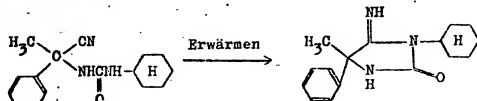


F. über 260°C

- 30 -

Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I sind nachfolgend beispielsweise genannt.

#### Herstellungsbeispiel 1

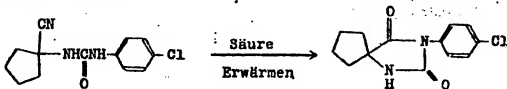


Eine Lösung von 7 g 1-Cyclohexyl-3-(1-cyano-1-phenylethyl)-harnstoff in 100 ml 50 %igem Äthanol wurde 8 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsflüssigkeit konzentriert, und der Rückstand wurde mit Petrolbenzin behandelt, wobei sich Kristalle abschieden. Die Kristalle wurden durch Filtration gewonnen und dann aus 50 %igem Äthanol umkristallisiert, wobei 3.8 g 3-Cyclohexyl-4-imino-5-methyl-5-phenyl-2-imidazolidinon in Form von weißen Kristallen erhalten wurden. P. 142 - 144° C.

Elementaranalyse für  $C_{16}H_{21}N_3O$ :

|               |          |         |         |
|---------------|----------|---------|---------|
| Berechnet (%) | C 70.82, | H 7.80, | N 15.49 |
| Gefunden (%)  | C 71.10, | H 7.62, | N 15.77 |

#### Herstellungsbeispiel 2



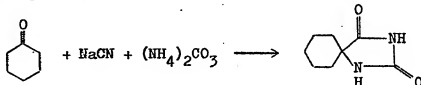
Eine Lösung von 6 g 1-(p-Chlorphenyl)-3-(1-cyanocyclopentyl)-harnstoff in einem Lösungsmittelgemisch aus 50 ml Salzsäure und 50 ml 50 %igem Äthanol wurde 8 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsflüssigkeit konzentriert, und der Rückstand wurde mit einer 7 %igen wässrigen

Natriumcarbonat-Lösung versetzt, wobei sich Kristalle abscheiden. Die Kristalle wurden durch Filtration gewonnen, mit Wasser gewaschen und dann aus Äthanol umkristallisiert, wobei 3.3 g 1,3-Diaza-3-(p-chlorphenyl)-2,4-dioxo-spiro[4,4]nonan in Form von weißen Kristallen erhalten wurden. F. 212 - 213° C.

Elementaranalyse für  $C_{13}H_{14}N_3OCl$ :

|               |          |         |          |          |
|---------------|----------|---------|----------|----------|
| Berechnet (%) | C 58.98, | H 4.96, | N 10.58, | Cl 13.39 |
| Gefunden (%)  | C 58.79, | H 4.90, | N 10.86, | Cl 13.21 |

### Herstellungsbeispiel 3



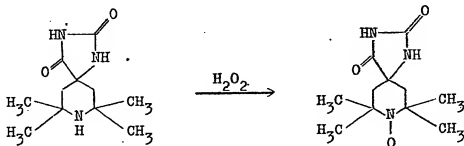
Eine Lösung eines Gemisches aus 33.0 g Cyclohexanon, 16.5 g Natriumcyanid und 99.0 g Ammoniumcarbonat in 780 ml 50 %igem Äthanol wurde 7 bis 8 Stunden lang bei 50 bis 55° C unter Rühren reagieren gelassen. Anschließend wurde die Reaktionsflüssigkeit konzentriert, wobei sich Kristalle abschieden. Die Kristalle wurden durch Filtration gewonnen und dann aus verdünntem Äthanol umkristallisiert, wobei 46.0 g 1,3-Diaza-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan als weiße Kristalle erhalten wurden. F. 217 - 218° C, Ausbeute 31.0 %.

Elementaranalyse für  $C_8H_{12}N_2O_2$ :

|               |          |         |         |
|---------------|----------|---------|---------|
| Berechnet (%) | C 57.13, | H 7.19, | N 16.66 |
| Gefunden (%)  | C 57.21, | H 7.22, | N 16.54 |



## Herstellungsbeispiel 4

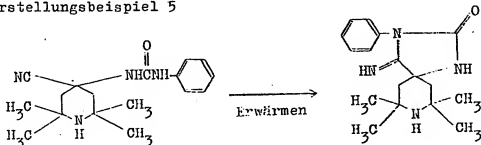


Zu einer Lösung von 20 g 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]decan in 80 ml Essigsäure wurden 0.5 g Äthylen-diamintetraacetat, 0.4 g Natriumwolframat und 40 ml einer 30 %-igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung gegeben, und das erhaltene Gemisch wurde 7 Tage bei Zimmertemperatur unter Rühren reagieren gelassen. Anschließend wurde die Reaktionsflüssigkeit unter vermindertem Druck konzentriert, und der Rückstand wurde mit Kaliumcarbonat gesättigt und dann 1 Stunde bei Zimmertemperatur gerührt, wobei sich Kristalle abschieden. Die Kristalle wurden durch Filtration gewonnen und dann aus verdünntem Äthanol umkristallisiert, wobei 1,3,8-Triaza-7,7,9,9-tetramethyl-2,4-dioxo-spiro[4.5]-decan-8-oxyl mit einem Zersetzungspunkt von 331° C erhalten wurde.

Elementaranalyse für  $C_{11}H_{18}O_3N_3$ :

|               |          |         |         |
|---------------|----------|---------|---------|
| Berechnet (%) | C 54.98, | H 7.55, | N 17.49 |
| Gefunden (%)  | C 55.19, | H 7.67, | N 17.45 |

## Herstellungsbeispiel 5



109850/1674

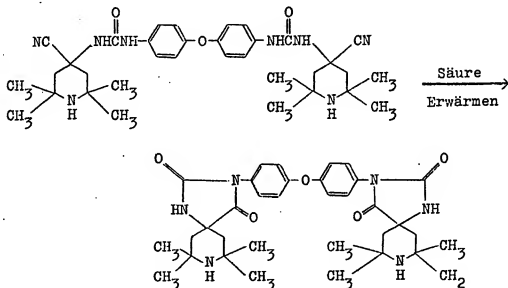
Eine Lösung von 5 g 4-Cyano-4-(3-phenylureid)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in 100 ml 50 %igem Äthanol wurde 5 Stunden am Rückfluß erhitzt und dann konzentriert, wobei sich Kristalle abschieden. Die Kristalle wurden durch Filtration gewonnen und dann aus Benzol umkristallisiert, wobei 1,3,8-Triaza-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-2-oxo-3-phenyl-spiro[4.5]decan als weiße Kristalle erhalten wurde. F. 176 - 177° C.

Elementaranalyse für  $C_{17}H_{24}ON_4$ :

Berechnet (%) C 67.97, H 8.65, N 18.65

Gefunden (%) C 68.12, H 8.68, N 18.48

#### Herstellungsbeispiel 6



Eine Lösung von 4,4'-Bis(4-cyano-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylureylen)diphenyläther in 15 ml 95 %igem Äthanol wurde bei Zimmertemperatur unter Rühren allmählich mit 15 ml 35 %iger Salzsäure versetzt, und das erhaltene Gemisch wurde 6 Stunden am Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionsflüssig-

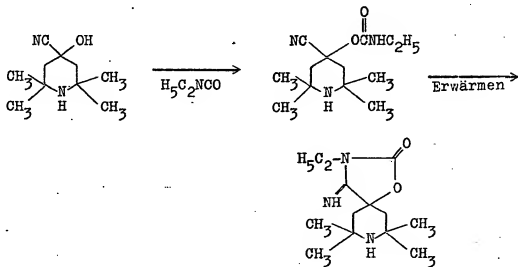
keit abgekühlt, wobei sich Kristalle abschieden, die durch Filtration gewonnen und in 30 ml Wasser gelöst wurden. Die Lösung wurde durch Zugabe einer 5 %igen wässrigen Natriumcarbonatlösung neutralisiert, wobei sich Kristalle abschieden. Diese Kristalle wurden durch Filtration gewonnen, mit Wasser gewaschen, getrocknet und dann aus Benzol umkristallisiert, wobei 4,4'-Bis(1,3,8-triaza-2,4-dioxo-7,7,9,9-tetramethylspiro[4.5]-3-decyl)-diphenyläther als weiße Kristalle erhalten wurde. F. über 260° C.

Elementaranalyse für  $C_{34}H_{44}O_5N_6$ :

Berechnet (%) C 66.21, H 7.19, N 15.63

Gefunden (%) C 66.11, H 7.05, N 15.69

#### Herstellungsbeispiel 7



Zu einer Lösung von 3.5 g 4-Cyano-4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin in einem Lösungsmittelgemisch aus 80 ml Benzol und 10 ml Dimethylformamid wurde bei Zimmertemperatur unter Rühren 1.5 g Äthylisocyanat gegeben, und das erhaltene Gemisch wurde 2 Tage bei 30 bis 40° C unter Rühren reagieren gelassen. Anschließend wurde die Reaktionsflüssigkeit durch Destillation

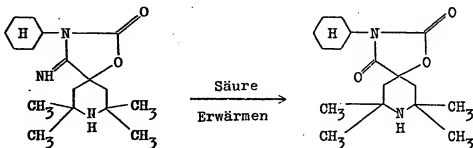
vom Lösungsmittel befreit, und der Rückstand wurde mit verdünntem Methanol versetzt, wobei sich Kristalle abschieden. Diese wurden dann durch Filtration gewonnen, wobei 1-Oxa-3,8-diaza-3-äthyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-spiro [4.5]decan-2-on in Form von farblosen säulenähnlichen Kristallen erhalten wurde. F. 66 - 67° C.

Elementaranalyse für  $C_{13}H_{23}N_3O_2$ :

Berechnet (%) C 61.63, H 9.15, N 16.59

Gefunden (%) C 61.56, H 9.21, N 16.55

#### Herstellungsbeispiel 8



Zu 20 ml einer 50 %igen Äthanollösung von 3.1 g 1-Oxa-3,8-diaza-3-cyclohexyl-4-imino-7,7,9,9-tetramethyl-spiro [4.5]decan-2-on wurden unter Rühren 5 ml einer 28 %igen Salzsäure gegeben, und das erhaltene Gemisch wurde 8 Stunden bei 80 bis 85° C unter Rühren reagieren gelassen. Anschließend wurde die Reaktionsflüssigkeit durch Destillation vom Lösungsmittel befreit, und die zurückbleibenden Kristalle wurden in Wasser gelöst. Diese Lösung wurde durch Zugabe von Natriumcarbonat neutralisiert, wobei sich Kristalle abschieden, die dann durch Filtration gewonnen, mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristallisiert wurden. Dabei wurde 1-Oxa-3,8-diaza-3-cyclohexyl-7,7,9,9-tetramethyl-spiro [4.5]decan-2,4-dion in Form von weißen Kristallen erhalten. F. 173 - 174° C.

Elementaranalyse für  $C_{17}H_{28}N_2O_3$ :

|               |          |         |        |
|---------------|----------|---------|--------|
| Berechnet (%) | C 66.20, | H 9.15, | N 9.08 |
| Gefunden (%)  | C 66.16, | H 9.21, | N 9.00 |

Die Menge des Mittels gegen das Ausbleichen, die eingearbeitet werden soll, schwankt in Abhängigkeit von dessen Art und der Art der verwendeten Kuppler und der Schicht, zu der das Mittel gegen das Ausbleichen gegeben wird. Bevorzugt liegt die Menge jedoch im Bereich von 1 bis 200 Gew.% berechnet auf den verwendeten Kuppler. Falls gewünscht, kann ein Ultraviolett-Absorber zu der fotografischen Silberhalogenid-Emulsionsschicht, die das Mittel gegen das Ausbleichen gemäß der Erfindung und die Kuppler enthält, gegeben werden, oder in irgendeine dazu benachbarte Schicht eingearbeitet werden, wodurch die Lichtechtheit des erhaltenen Farbbildes weiter verbessert werden kann. Beispiele für Ultraviolett-Absorber, die im obigen Sinne verwendet werden können, sind Verbindungen vom Benzophenon-, Acrylnitril-, Thiazolidon-, Benzotriazol-, Oxazol-, Thiazol- und Imidazol-Farbstofftyp. Diese Aufzählung ist natürlich nicht vollständig.

Wie bereits ausgeführt wurde, haben die erhaltenen Farbbilder eine stark verbesserte Echtheit gegenüber ultraviolettem und sichtbarem Licht, wenn die die farbfotografischen Bilder liefernden Farbstoffe zusammen mit den Mitteln gegen das Ausbleichen gemäß der Erfindung vorliegen. Dies wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert. Außerdem sind die Mittel gegen das Ausbleichen gemäß der Erfindung im wesentlichen farblos und verfärben deshalb nicht die Farbbilder. Im übrigen beeinflusst der Einbau der Mittel gegen das Ausbleichen gemäß der Erfindung nicht nachteilig die Farbentwicklung der fotografischen Aufzeichnungsmaterialien, und die Gegenwart der Mittel zusammen mit farbbildenden Farbstoffen verursacht keine Änderung des Farbtones der erhaltenen Farbbilder und hat keine

nachteiligen Wechselwirkungen mit anderen fotografischen Zusatzstoffen.

Das Ergebnis von Versuchen hinsichtlich der Wirkung der Mittel gegen das Ausbleichen gemäß der Erfindung wird nachfolgend beschrieben.

Versuchsmethode:

Farbstoffe entsprechend den farbentwickelnden Farbstoffen eines farbfotografischen Materials wurden synthetisch hergestellt. Eine Lösung von jeweils einem der so hergestellten Farbstoffe wurde mit den in der Tabelle genannten Verbindungen versetzt und dann auf einen fotografischen Träger aufgetragen, um Proben herzustellen. Diese Proben wurden in einem Fade-Ometer unter Verwendung einer Kohlenbogenlampe belichtet, und die Farbdichte nach der Belichtung wurde als Prozentsatz der Farbdichte vor der Belichtung angegeben.

Versuchsergebnisse:

| <div> <div>Synthetisierter Farbstoff</div> <div>Beispielsweise genannte Verbindung Nr.</div> </div> | Gelbe Farbe entwickeln der Farbstoff gebildet aus Kuppler vom Acylacetamid-Typ |              | Purpur-Farbe entwickeln der Farbstoff gebildet aus Kuppler vom Pyrazolon-Typ |              | Blaugrüne Farbe entwickeln der Farbstoff gebildet aus Kuppler vom Phenol-Typ |              |
|---|--|--------------|--|--------------|--|--------------|
|   | Nach 20 Std.   | Nach 42 Std. | Nach 20 Std.   | Nach 42 Std. | Nach 32 Std.   | Nach 58 Std. |
| Verbindung 2  | 89   | 58           | 73   | 52           | 91   | 71           |
| " 6   | 91   | 61           | 78   | 48           | 93   | 73           |
| " 16  | 93   | 55           | 69   | 51           | 90   | 68           |
| " 20  | 90   | 53           | 75   | 45           | 96   | 70           |
| " 30  | 91   | 62           | 77   | 49           | 93   | 75           |
| Kein Zusatz   | 65   | 22           | 55   | 17           | 76   | 45           |

2126187

-33-

100850/231

ORIGINAL INSPECTED

Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele weiter erläutert. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt. In den Beispielen sind die Nummern der angegebenen Versuchsverbindungen diejenigen der oben beispielsweise genannten Verbindungen.

#### Beispiel 1

Zu einer blau-empfindlichen hochempfindlichen farbfotografischen Silberjodidbromid-Emulsion wurden pro Liter Emulsion 2 g Saponin und eine Lösung von 20 g des Gelbkupplers  $\gamma$ -(4-Stearoylamid-benzoyl)-3,5-dicarboxyacetanilid in 80 ml einer 1N-Natronlauge gegeben, und die Emulsion wurde durch Zugabe von Zitronensäure auf pH 6.8 eingestellt. Anschließend wurde die Emulsion in 18 Portionen aufgeteilt. Eine Portion wurde ohne Zusatz belassen. Die anderen 17 Portionen wurden jeweils mit den in der Tabelle 1 genannten Versuchsverbindungen versetzt. Anschließend wurden diese Portionen jeweils auf fotografische Baryt-Papiere aufgetragen und getrocknet, wobei farbfotografische Papiere erhalten wurden. Die farbfotografischen Papiere wurden mit weißem Licht belichtet und dann einer Farbentwicklung unterworfen, abgestoppt, fixiert, gebleicht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die erhaltenen entwickelten Proben von gelber Farbe wurden Sonnenlicht ausgesetzt. Die Belichtung erfolgte 42, 92 und 148 Stunden lang, wobei die Proben nach Süden mit einem Neigungswinkel von  $45^\circ$  gelegt wurden. Der Prozentsatz der Farbdichte nach der Belichtung (D) jeder Probe bezogen auf die Farbdichte vor der Belichtung ( $D_0$ ) wurde berechnet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.



Tabelle 1

| <u>Versuchs-<br/>Verbindung Nr.</u> | <u>Menge</u>     |                 | <u>Ausbleichverhältnis (D/Do x 100)</u> |                         |                          |
|-------------------------------------|------------------|-----------------|---|-------------------------|--------------------------|
|                                     | <u>mg/100 ml</u> | <u>Emulsion</u> | <u>Nach<br/>42 Std.</u>                 | <u>Nach<br/>92 Std.</u> | <u>Nach<br/>148 Std.</u> |
| Kein Zusatz                         | -                |                 | 87 (%)                                  | 67 (%)                  | 43 (%)                   |
| Verbindung Nr. 2                    | 300              |                 | 100                                     | 90                      | 78                       |
| " " 5                               | "                |                 | 98                                      | 91                      | 76                       |
| " " 12                              | "                |                 | 100                                     | 93                      | 81                       |
| " " 16                              | "                |                 | 100                                     | 90                      | 80                       |
| " " 24                              | "                |                 | 96                                      | 87                      | 74                       |
| " " 38                              | "                |                 | 100                                     | 89                      | 78                       |
| " " 42                              | "                |                 | 98                                      | 87                      | 72                       |
| " " 48                              | "                |                 | 99                                      | 90                      | 80                       |
| " " 57                              | "                |                 | 100                                     | 91                      | 80                       |
| " " 69                              | "                |                 | 100                                     | 90                      | 78                       |
| " " 76                              | "                |                 | 92                                      | 87                      | 69                       |
| " " 82                              | "                |                 | 99                                      | 91                      | 78                       |
| " " 87                              | "                |                 | 100                                     | 90                      | 76                       |
| " " 90                              | "                |                 | 96                                      | 88                      | 75                       |
| " " 92                              | "                |                 | 94                                      | 82                      | 72                       |
| " " 95                              | "                |                 | 100                                     | 90                      | 85                       |
| " " 97                              | "                |                 | 100                                     | 91                      | 87                       |

Beispiel 2

Ein Gemisch aus 12 g des Gelbkupplers  $\alpha$ -[3-( $\alpha$ -2,4-Di-tert-amyphenoxy)butylamid-benzoyl]-2-methoxyacetanilid, jeweils 6 g der in Tabelle 2 genannten Versuchsverbindungen und 3.0 g des Ultraviolett-Absorbers 2-(2'-Hydroxy-3',5'-di-tert-butyl-phenyl)-benzotriazol wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus 8.0 g Tricresylphosphat und 20 g Äthylacetat gelöst. Die erhaltenen Lösungen wurden zu 200 ml einer 5 %igen wässrigen Gelatinelösung enthaltend Saponin gegeben, und die Lösungsmische wurden mittels eines Homogenisators dispergiert. Die so gebildeten Dispersionen enthaltend die jeweils genannten

Versuchsverbindungen wurden zu 400 ml einer rotempfindlichen Silberjodidbromid-Emulsion gegeben, die dann auf fotografische Baryt-Papiere aufgetragen und getrocknet wurden. Auf diese Weise wurden Proben gemäß der Erfindung hergestellt.

Zum Vergleich wurden auf die gleiche Art und Weise eine Kontrollprobe (A) enthaltend keine Versuchsverbindung und keinen Ultraviolett-Absorber, und eine Kontrollprobe (B) enthaltend nur den Ultraviolett-Absorber hergestellt.

Jede der so hergestellten Proben und die Kontrollproben wurden mit weißem Licht belichtet, einer Farbentwicklung unterworfen, abgestoppt, fixiert, gebleicht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Anschließend wurden sie in einem Fade-Ometer unter Verwendung einer Kohlenbogenlampe 80, 150 bzw. 250 Stunden lang belichtet. Die Farbdichte nach jeder Belichtungszeit (D) wurde gemessen, und es wurde der Prozentsatz ( $D/D_0 \times 100$ ) bezogen auf die Dichte vor der Belichtung ( $D_0$ ) berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

- 42 -

Tabelle 2Ausbleichverhältnis (D/Do x 100)

| <u>Versuchs-<br/>Verbindung Nr.</u> | <u>Nach<br/>80 Std.</u> | <u>Nach<br/>150 Std.</u> | <u>Nach<br/>250 Std.</u> |
|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Kontrolle (A)                       | 75 (%)                  | 55 (%)                   | 32 (%)                   |
| " (B)                               | 88                      | 76                       | 61                       |
| Verbindung Nr. 4.                   | 100                     | 97                       | 91                       |
| " 9                                 | 96                      | 83                       | 78                       |
| " 17                                | 98                      | 87                       | 81                       |
| " 23                                | 100                     | 90                       | 79                       |
| " 33                                | 93                      | 83                       | 76                       |
| " 35                                | 98                      | 88                       | 80                       |
| " 43                                | 96                      | 87                       | 79                       |
| " 49                                | 100                     | 91                       | 81                       |
| " 59                                | 98                      | 90                       | 78                       |
| " 66                                | 99                      | 93                       | 82                       |
| " 74                                | 100                     | 94                       | 80                       |
| " 80                                | 94                      | 85                       | 75                       |
| " 88                                | 98                      | 87                       | 81                       |
| " 91                                | 100                     | 89                       | 79                       |
| " 96                                | 97                      | 83                       | 74                       |
| " 97                                | 98                      | 85                       | 78                       |
| " 99                                | 98                      | 84                       | 75                       |

## Beispiel 3

Ein Gemisch aus 8.0 g des Purpurkupplers 2-(p-tert-Amylphenoxy-p-benzoyl)-amino-4-chlor-5-methyl-phenol, jeweils 3 g der in Tabelle 3 genannten Versuchsverbindungen und 3.0 g des gleichen Ultraviolett-Absorbers, wie er in Beispiel 2 verwendet wurde, wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus 8.0 g Tricresylphosphat und 20.0 g Äthylacetat gelöst. Die erhaltenen Lösungen wurden jeweils zu 200 ml einer 5 %igen wässrigen Gelatinelösung enthaltend Saponin gegeben, und die Lösungsgemische wurden auf

- 43 -

109850/1674

ORIGINAL INSPECTED

fotografische Baryt-Papiere aufgetragen und dann getrocknet. Auf diese Weise wurden Proben gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt.

Zum Vergleich wurden auf die gleiche Weise, wie oben beschrieben, eine Kontrollprobe (A) enthaltend keine Versuchsverbindung und keinen Ultraviolett-Absorber, und eine Kontrollprobe (B) enthaltend nur den Ultraviolett-Absorber hergestellt.

Jede der so hergestellten Proben wurde den gleichen Behandlungen wie in Beispiel 2 beschrieben unterworfen und dann 85, 160 und 300 Stunden in einem Fade-Ometer unter Verwendung einer Kohlenbogenlampe belichtet, um die Änderung der Farbdichte der Proben vor und nach der Belichtung festzustellen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3Ausbleichverhältnis (D/Do x 100)

| <u>Versuchs-<br/>Verbindung Nr.</u> | <u>Nach<br/>85 Std.</u> | <u>Nach<br/>160 Std.</u> | <u>Nach<br/>300 Std.</u> |
|-------------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Kontrolle (A)                       | 82 (%)                  | 64 (%)                   | 48 (%)                   |
| Kontrolle (B)                       | 95                      | 87                       | 65                       |
| Verbindung Nr. 3                    | 100                     | 95                       | 83                       |
| "                                   | 6                       | 94                       | 87                       |
| "                                   | 10                      | 92                       | 85                       |
| "                                   | 16                      | 87                       | 82                       |
| "                                   | 24                      | 88                       | 85                       |
| "                                   | 32                      | 90                       | 86                       |
| "                                   | 36                      | 92                       | 83                       |
| "                                   | 44                      | 94                       | 82                       |
| "                                   | 47                      | 87                       | 79                       |
| "                                   | 55                      | 88                       | 80                       |
| "                                   | 67                      | 90                       | 86                       |
| "                                   | 77                      | 89                       | 81                       |
| "                                   | 89                      | 88                       | 80                       |
| "                                   | 92                      | 90                       | 82                       |
| "                                   | 94                      | 91                       | 83                       |
| "                                   | 97                      | 92                       | 80                       |

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 10.0 g des Purpurkupplers 1-(2,4-Dimethyl-6-chlorphenyl)-3-[3-(3-pentadecylphenoxy)butylamid]benzamid}-5-pyrazolon und jeweils 7.5 g der in Tabelle 4 genannten Versuchsverbindungen wurde in einem Lösungsmittelgemisch aus 5.0 g Dibutylphthalat und 20.0 g Äthylacetat gelöst. Die erhaltenen Lösungen wurden jeweils zu 200 ml einer 5 %igen wässrigen Gelatinelösung enthaltend Saponin gegeben, und die Lösungsgemische wurden mittels eines Homogenisators dispergiert.

Die so hergestellten Dispersionen wurden jeweils zu 350 ml einer grüempfindlichen Silberjodidbromid-Emulsion gegeben, die dann auf fotografische Baryt-Papiere unter Bildung von Emulsionsschichten aufgetragen wurden. Auf der anderen Seite wurden 7.0 g des gleichen Ultraviolett-Absorbers, wie er in Beispiel 2 verwendet wurde, in einem Lösungsmittelgemisch aus 7.0 g Tricresylphosphat und 20.0 g Äthylacetat gelöst. Die erhaltene Lösung wurde zu 300 ml einer 5 %igen wässrigen Gelatinelösung enthaltend Saponin gegeben und das Lösungsgemisch wurde mittels eines Homogenisators unter Bildung einer Ultraviolettabsorber-Dispersion dispergiert. Die Dispersion wurde auf die oben genannten Silberjodidbromid-Emulsionsschichten enthaltend den Purpurkuppler und die Versuchsverbindung aufgetragen, so daß die Menge der Dispersion 7 mg pro 100 cm<sup>2</sup> betrug. Dann wurde getrocknet. Auf diese Weise wurden Proben hergestellt, die jeweils die genannten Versuchsverbindungen enthielten.

Zum Vergleich wurde auf die gleiche Weise wie oben beschrieben eine Kontrollprobe (A) mit einer Emulsionsschicht hergestellt, die keine Versuchsverbindung enthielt und in der oberen Schicht keinen Ultraviolett-Absorber aufwies, sowie eine Kontrollprobe (B), die eine Emulsionsschicht ohne Versuchsverbindung und in der oberen Schicht den Ultraviolett-Absorber enthielt.

Die so hergestellten Proben und Kontrollproben wurden den gleichen Behandlungen unterworfen, wie sie in Beispiel 2 beschrieben wurden, und dann 32, 85 und 120 Stunden in einem Fade-Ometer unter Verwendung einer Kohlenbogenlampe belichtet, um die Änderung der Farbdichte der Proben in gleicher Weise wie in Beispiel 2 beschrieben zu ermitteln. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4Ausbleichverhältnis (D/Do x 100)

| <u>Versuchs-<br/>Verbindung Nr.</u> | <u>Nach<br/>32 Std.</u> | <u>Nach<br/>85 Std.</u> | <u>Nach<br/>120 Std.</u> |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Kontrolle (A)                       | 78 (%)                  | 53 (%)                  | 25 (%)                   |
| Kontrolle (B)                       | 92                      | 78                      | 57                       |
| Verbindung Nr. 2                    | 98                      | 82                      | 75                       |
| " 5                                 | 96                      | 83                      | 72                       |
| " 14                                | 99                      | 86                      | 73                       |
| " 17                                | 100                     | 87                      | 75                       |
| " 23                                | 98                      | 81                      | 70                       |
| " 34                                | 100                     | 86                      | 78                       |
| " 38                                | 100                     | 85                      | 74                       |
| " 48                                | 97                      | 82                      | 70                       |
| " 57                                | 100                     | 85                      | 72                       |
| " 61                                | 95                      | 80                      | 69                       |
| " 79                                | 98                      | 82                      | 71                       |
| " 87                                | 96                      | 84                      | 73                       |
| " 90                                | 98                      | 83                      | 70                       |
| " 93                                | 99                      | 87                      | 77                       |
| " 95                                | 97                      | 84                      | 73                       |
| " 98                                | 100                     | 86                      | 72                       |

**Beispiel 5**

In diesem Beispiel wurden die in der Tabelle 5 genannten Versuchsverbindungen jeweils im End-Stabilisierbad für ein Farbpapier nach der Farbentwicklung verwendet.

Dazu wurde ein mehrschichtiges farbfotografisches Papier enthaltend die Gelb-, Purpur- und Blaugrün-Kuppler, die jeweils in den Beispielen 2, 3 und 4 verwendet worden sind, der Farbentwicklung (22° C, 10 Min.) nach üblichen Verfahren unterworfen. Dann wurde abgestöpft, fixiert, gebleicht und mit

Wasser gewaschen, wobei eine Versuchsprobe erhalten wurde, die nicht der Behandlung mit einem End-Stabilisierbad unterworfen worden war.

Getrennt davon wurden jeweils 5.0 g der in Tabelle 5 genannten Versuchsverbindungen in einem Stabilisierbad gelöst, das die Zusammensetzung der nachfolgend genannten Lösung A hatte. Zum Vergleich wurde ein Stabilisierbad hergestellt, das die Lösung A ohne Zusatz einer Versuchsverbindung enthielt. Weiterhin wurde ein Stabilisierbad hergestellt, das die Lösung B gemäß der nachfolgend angegebenen Zusammensetzung enthielt.

Zusammensetzung der Stabilisierbäder:

|                  | <u>Lösung A</u> | <u>Lösung B</u> |
|------------------|-----------------|-----------------|
| Natriummetaborat | 12 g/Liter      | 12 g/Liter      |
| Borax            | 6.5 g/Liter     | 6.5 g/Liter     |
| Zitronensäure    | 0               | 10 g/Liter      |
|                  | pH 8.0          | pH 3.6          |

Teile der oben beschriebenen Versuchsprobe wurden jeweils 3 Minuten bei 25° C in die so hergestellten Stabilisierbäder getaucht, getrocknet und dann in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise 120 bzw. 240 Stunden direktem Sonnenlicht ausgesetzt, um die Änderung der Blau-, Grün- und Rot-Farbdichten der Probe vor und nach der Belichtung zu ermitteln. Außerdem wurde die Schleierdichte des Nichtbildteiles der Probe nach 240 Stunden Belichtung gemessen (ausgedrückt als Blau-Farbdichte) und verglichen mit der Dichte vor der Belichtung. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.



TABELLE 5

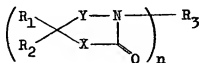
| Versuchsver-<br>bindung Nr.   | Blau Farb-<br>dichte (%) |                  | Grün Farb-<br>dichte (%) |                  | Rot Farb-<br>dichte (%) |                  | Schleierdichte nach<br>240 Std. Belichtung |                     |
|-------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|------------------|-------------------------|------------------|--|---------------------|
|                               | Nach<br>-120 Std.        | Nach<br>240 Std. | Nach<br>-120 Std.        | Nach<br>240 Std. | Nach<br>120 Std.        | Nach<br>240 Std. | Vorbe-<br>lichtung                         | Nachbe-<br>lichtung |
| Kontrolle,<br>Lösung A allein | 66                       | 55               | 55                       | 38               | 92                      | 76               | 0.05                                       | 0.18                |
| Kontrolle,<br>Lösung B allein | 65                       | 75               | 74                       | 48               | 98                      | 88               | 0.04                                       | 0.08                |
| Lösung A<br>versetzt mit:     |                          |                  |                          |                  |                         |                  |  |                     |
| Verbindung Nr. 1              | 92                       | 83               | 86                       | 55               | 100                     | 90               | 0.03                                       | 0.08                |
| Verbindung Nr. 4              | 91                       | 81               | 83                       | 52               | 100                     | 92               | 0.03                                       | 0.06                |
| Verbindung Nr. 18             | 94                       | 79               | 82                       | 50               | 100                     | 91               | 0.04                                       | 0.05                |
| Verbindung Nr. 26             | 92                       | 80               | 80                       | 51               | 98                      | 88               | 0.04                                       | 0.06                |
| Verbindung Nr. 37             | 90                       | 78               | 79                       | 53               | 100                     | 92               | 0.04                                       | 0.05                |
| Verbindung Nr. 42             | 93                       | 79               | 80                       | 57               | 100                     | 93               | 0.03                                       | 0.04                |
| Verbindung Nr. 50             | 92                       | 83               | 81                       | 58               | 100                     | 90               | 0.04                                       | 0.07                |
| Verbindung Nr. 64             | 91                       | 77               | 83                       | 51               | 99                      | 90               | 0.05                                       | 0.08                |
| Verbindung Nr. 72             | 89                       | 79               | 78                       | 53               | 100                     | 92               | 0.04                                       | 0.07                |
| Verbindung Nr. 86             | 88                       | 78               | 79                       | 50               | 98                      | 94               | 0.04                                       | 0.06                |

2126187

Aus den in Tabellen 1 bis 5 zusammengestellten Ergebnissen ist ersichtlich, daß die Lichtechtheit der erhaltenen Farbbilder erheblich verbessert werden kann, wenn die Mittel gegen das Ausbleichen gemäß der Erfindung zusammen mit den die Farbbilder von Farbfotografien bildenden Farbstoffen verwendet werden.

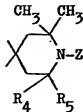
Patentansprüche

1. Mittel gegen das Ausbleichen von Farbfotografien, da durch gekennzeichnet, daß es mindestens eine Verbindung der Formel



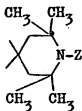
T

worin X ein Sauerstoffatom oder eine Iminogruppe  
(-NH-) bedeutet; Y für eine Carbonylgruppe  $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ (-\text{C}-) \end{matrix}$ ,  
eine Iminomethylen-Gruppe  $\begin{matrix} \text{NH} \\ \parallel \\ (-\text{C}-) \end{matrix}$  oder eine Aminomethy-  
len-Gruppe  $\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ | \\ (-\text{CH}-) \end{matrix}$  steht; R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub>, die gleich oder  
verschieden sein können, jeweils eine Alkylgruppe,  
eine Phenylgruppe oder eine Aralkylgruppe bedeuten,  
oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an  
dem diese Symbole stehen, einen 5- bis 7-gliedrigen  
gesättigten alicyclischen Ring oder eine Gruppe der  
Formel

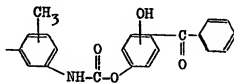


bilden, worin Z ein Wasserstoffatom, eine Hydroxylgruppe oder ein Sauerstoffradikal ( $-O$ ) darstellt, und  $R_4$  und  $R_5$  jeweils eine niedere Alkylgruppe be-

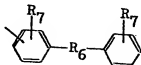
deuten, oder eines dieser Symbole ein Wasserstoffatom und das andere eine niedere Alkylgruppe darstellt, oder  $R_4$  und  $R_5$  zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an dem diese Symbole sitzen, eine 5- bis 7-gliedrige gesättigte alicyclische Gruppe oder eine Gruppe der Formel



bilden; n für die Zahl 1 oder 2 steht und  $R_3$  dann, wenn n die Zahl 1 bedeutet, ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe, eine Cycloalkylgruppe, eine Arylgruppe, eine Aralkylgruppe oder eine Gruppe der Formel

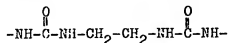


darstellt, und dann, wenn n die Zahl 2 bedeutet, eine Alkylengruppe, eine Arylengruppe oder eine Gruppe der Formel



darstellt, worin  $R_6$  für ein Sauerstoffatom, eine Methy-

lengruppe oder eine Gruppe der Formel



stent; und  $R_7$  ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe darstellt,

enthält.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine oder mehrere der Verbindungen Nr. 1 bis Nr. 99 enthält.
3. Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich an sich bekannte Ultraviolett-Absorber enthält.
4. Mittel gemäß Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es in Kombination mit konventionellen Ultraviolett-Absorbern verwendet wird.
5. Farbfotografisches Material mit mindestens einer Silberhalogenid-Emulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, daß es als Mittel gegen das Ausbleichen mindestens eine Verbindung der Formel I enthält.

Dr.T/I-M

109850/1674